

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

(12) NACH DEM VERTRÄG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Februar 2001 (22.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/12315 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 19/18**, 19/26, 14/00, C07C 67/08, 69/54

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP00/07496**

(22) Internationales Anmeldedatum: 3. August 2000 (03.08.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (national): KR, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 199 37 911.4 11. August 1999 (11.08.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FIES, Matthias [DE/DE]; Dahlienstrasse 26, D-47800 Krefeld (DE).

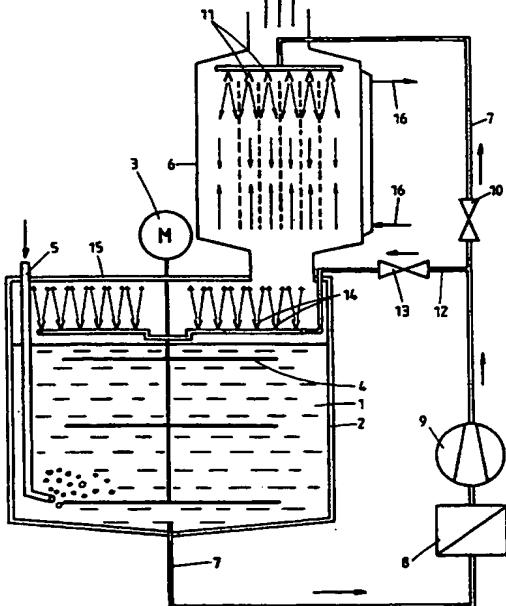
Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ESTERS FROM UNSATURATED CARBOXYLIC ACIDS AND POLYHYDRIC ALCOHOLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON ESTERN AUS UNGESÄTTIGTEN CARBONSÄUREN UND MEHRWERTIGEN ALKOHOLEN



(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing esters from unsaturated carboxylic acids with a higher boiling point than water, especially acrylic acid or methacrylic acid; and polyhydric alcohols in a reactor (2). The liquid reaction mixture (1) contains polymerisation inhibitors and the reaction water that is produced is at least partially separated in a vapour state. The method is characterised in that part of the gas-vapour phase of the reaction mixture (1) is removed from the reactor (2), said part of the gas-vapour phase is partially condensed in a dephlegmator (6), a liquid containing the polymerisation inhibitor is added to the rising gas/vapour mixture and to the off-running condensate from the head of the dephlegmator (6) and the complete off-running mixture is returned to the reactor (2).

(57) **Zusammenfassung:** Vorgeschlagen wird ein Verfahren zum Herstellen von Estern aus ungesättigten Carbonsäuren mit einem höheren Siedepunkt als Wasser, insbesondere Acrylsäure oder Methacrylsäure, und mehrwertigen Alkoholen in einem Reaktor (2), wobei das flüssige Reaktionsgemisch (1) Polymerisationsinhibitoren enthält und wobei man das entstehende Reaktionswasser im dampfförmigen Zustand zumindest teilweise abtrennt, welches sich dadurch auszeichnet, daß man einen Teil der Gas/Dampfphase des Reaktionsgemisches (1) aus dem Reaktor (2) entfernt, diese in einem Dephlegmator (6) partiell kondensiert, dem aufsteigenden Gas-/Dampfgemisch sowie dem ablaufenden Kondensat vom Kopf des Dephlegmators (6) her eine den Polymerisationsinhibitor enthaltende Flüssigkeit zuführt und das gesamte ablaufende Gemisch wieder in den Reaktor (2) zurückführt.

WO 01/12315 A1

Verfahren zum Herstellen von Estern aus ungesättigten Carbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Estern aus ungesättigten Carbonsäuren mit einem höheren Siedepunkt als Wasser, insbesondere Acrylsäure oder Methacrylsäure, und mehrwertigen Alkoholen in einem Reaktor, wobei das flüssige Reaktionsgemisch Polymerisationsinhibitoren enthält und wobei man das entstehende Reaktionswasser im dampfförmigen Zustand zumindest teilweise abtrennt.

Stand der Technik

(Meth)acrylsäureester mehrwertiger Alkohole, insbesondere aus der Gruppe der zwei- bis vierwertigen aliphatischen gesättigten Alkohole und deren Oxalkylierungsprodukte, finden zunehmende Bedeutung als hochreaktive Bestandteile in strahlenhärtenden Systemen. Solche polyfunktionellen (Meth)acrylsäureester können beispielsweise als Lackrohstoffe für die Elektronenstrahlhärtung oder als Bestandteil von UV-Licht-härtenden Druckfarben oder entsprechenden Überzugslacken, Spachtel-, Form- oder Vergußmassen oder auch in Klebstoffen, insbesondere anaerob härtenden Klebstoffen, Verwendung finden. Ihre Herstellung ist allerdings nicht problemlos. Gefordert werden insbesondere farblose Produkte mit geringer Säurezahl und hoher Lagerstabilität, die praktisch auch keinen Eigengeruch aufweisen. Eine destillative Reinigung der (Meth)acrylsäureester der hier betroffenen Art scheidet in aller Regel auf Grund ihres hohen Molekulargewichtes und ihrer hohen Reaktivität aus. Die Produkte sollen also unmittelbar als möglichst farblose Reaktionsprodukte der Veresterung anfallen. Die Durchführung der Veresterungsreaktion fordert die Mitverwendung hochwirksamer Inhibitoren, die ihrerseits keine unerwünschten Nebenreaktionen, beispielsweise Verfärbungen, auslösen. Es kann weiterhin wünschenswert sein, bei der Veresterung nicht etwa nur das flüssige Reaktionsprodukt vor unerwünschten Polymerisationsreaktionen zu schützen, sondern auch eine hinreichende Inhibierung des gesamten Reaktionsraumes, und zwar sowohl des Gasinnenraumes wie der Wandflächen, die mit diesem Gasinnenraum in Kontakt stehen, sicherzustellen. Begegnet wird damit der Gefahr unerwünschter Polymerisatbildung, beispielsweise an solchen nicht geschützten Wandbereichen, wobei das Abwaschen solcher Polymerisate in das Reaktionsprodukt wiederum zu einer unerwünschten Viskositätssteigerung im Endprodukt bzw. zu unerwünschten unlöslichen Partikeln führt.

Die Erfindung ist jedoch nicht auf die Herstellung von (Meth)acrylsäureester beschränkt, sondern bezieht sich auf beliebige Ester aus ungesättigten Carbonsäuren mit einem höheren Siedepunkt als Wasser und mehrwertigen Alkoholen.

Das Verfahren der eingangs genannten Art ist z.B. aus der DE 3843843 A1 bekannt. Der Reaktionsraum wird mit einem Sauerstoff enthaltenden Gasstrom durchspült, und man belädt den mit der Gasphase erfüllten Anteil des Reaktionsinnenraumes mit feinverteilten Flüssigkeitströpfchen, die den Polymerisationsinhibitor enthalten. Auf diese Weise wird nicht nur die reaktive Flüssigphase durch Polymerisationsinhibitoren wirkungsvoll stabilisiert, sondern auch der gesamte Reaktionsinnenraum vor unerwünschten Polymerisationsreaktionen geschützt. Dabei wird der gleiche Inhibitor sowohl für den Schutz der reaktiven Flüssigphase als auch für den Schutz des mit Gas bzw. Dampf gefüllten Innenraumes und der darin angeordneten Feststoff-Flächen (Innenwände, Rührwerksteile, usw.) eingesetzt. In einem weiteren Verfahren der eingangs genannten Art zieht man das bei der Reaktion entstehende Kondensationswasser aus der Gasphase des Reaktionsraumes ab. Schließlich beschreibt die DE 3843930 A1 die bei dem eingangs genannten Verfahren vorzugsweise einzusetzenden Polymerisationsinhibitoren.

Bei der im Batch- und Semibatch-Verfahren durchgeführten sauer katalysierten Veresterung wird zur Verhinderung der Polymerisation sowohl der eingesetzten ungesättigten Carbonsäure als auch des gebildeten ungesättigten Polyesters ein im flüssigen Reaktionsgemisch chemisch wirkendes Inhibitorsystem eingesetzt, das zum Beispiel aus einem Hydrochinonderivat in Kombination mit Luftsauerstoff besteht. Bei der Veresterung wird das entstehende Reaktionswasser zur Erzielung hoher Umsatzgrade destillativ unter reduziertem Druck aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Bei flüchtigen ungesättigten Carbonsäuren wie Acryl- und Methacrylsäure wird dabei eine Wasser/Carbonsäuremischung mit einer Zusammensetzung entsprechend dem Phasengleichgewicht ausgeschleust. Dieses bekannte Verfahren hat bei der Veresterung flüchtiger ungesättigter Carbonsäuren zwei gravierende Nachteile:

- Erstens zwingt die Wasser-/Carbonsäureauskreisung zu einem in Bezug auf das eingesetzte Polyol hohen stöchiometrischen Überschuß an Carbonsäure, der bei drei- und vierwertigen Polyolen 40 bis 50 % betragen kann.
- Zweitens besteht bei dem nur im flüssigen Reaktionsgemisch inhibierend wirkenden Hydrochinon/Luft-System die Gefahr, daß die bei der Wasserauskreisung in der Gasphase vorliegende, nicht inhibierte ungesättigte Carbonsäure bei der Kondensation polymerisiert und damit zu beträchtlichen Störungen im Verfahren führt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, im eingangs genannten Verfahren den Carbonsäureüberschuß erheblich zu reduzieren, wobei eine Polymerisation von Carbonsäure

beziehungsweise Ester in der Flüssig- oder Gasphase verhindert werden soll. Außerdem soll die Reaktionszeit verkürzt und eine geringere organische Belastung des Abwassers erreicht werden.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zum Herstellen von Estern aus ungesättigten Carbonsäuren mit einem höheren Siedepunkt als Wasser, insbesondere Acrylsäure oder Methacrylsäure, und mehrwertigen Alkoholen in einem Reaktor, wobei das flüssige Reaktionsgemisch Polymerisationsinhibitoren enthält und wobei man das entstehende Reaktionswasser im dampfförmigen Zustand zumindest teilweise abtrennt, welches sich dadurch auszeichnet, daß man einen Teil der Gas-/Dampfphase des Reaktionsgemisches aus dem Reaktor entfernt, diese in einem Dephlegmator partiell kondensiert, dem aufsteigenden Gas-/Dampfgemisch sowie dem ablaufenden Kondensat vom Kopf des Dephlegmators her eine den Polymerisationsinhibitor enthaltende Flüssigkeit zuführt und das gesamte ablaufende Gemisch wieder in den Reaktor zurückführt.

In dem Kondensat, welches mit Carbonsäure angereichert ist, wird die Polymerisation durch Zugabe des Inhibitors verhindert, so daß dieses Kondensat problemlos wieder in das Reaktionsgemisch zurückgeführt werden kann. Durch diese Rückführung läßt sich der für die Reaktion erforderliche Carbonsäureüberschuß von 20 bis 40 % im bekannten Verfahren auf 5 bis 10 % reduzieren. Die Partialkondensation der ungesättigten Carbonsäure führt zu einer deutlich mit Wasser angereicherten Dampfphase und damit zu einer schnelleren Destillation und zu einer Verkürzung der Reaktionszeit. Die mit Wasser angereicherte Dampfphase wird nach dem Ausschleusen kondensiert, wobei das Kondensat als Abwasser entsorgt wird. Dieses Abwasser enthält im Gegensatz zum Stand der Technik einen erheblich geringeren Anteil an ungesättigten Carbonsäuren und weist daher eine erheblich geringere organische Belastung auf.

Im Rahmen der Erfindung liegt es, dem mit Carbonsäure angereicherten Kondensat eine externe Inhibitorlösung zuzuführen. Besonders vorteilhaft ist es jedoch, daß man zu diesem Zweck einen Teil des flüssigen Reaktionsgemisches abzweigt und dem aufsteigenden Gas-/Dampfgemisch sowie dem ablaufenden Kondensat zuführt. Auf diese Weise wird ein Teil des flüssigen Reaktionsgemisches im Kreis gefahren.

Die oben genannte Abkühlung der ausgeschleusten Gas-/Dampfphase des Reaktionsgemisches kann durch ein Einsprühen einer vergleichsweise kalten, den Inhibitor enthaltenden Flüssigkeit, wobei es sich insbesondere um das Reaktionsgemisch handelt, in das Brüdenrohr erreicht werden. Wie die Erfinder festgestellt haben, kann auf diese Weise, also ohne die Verwendung eines Dephlegmators, sowohl eine Trennung von Carbonsäure und Wasser sowie eine Verhinderung der Polymerisation der kondensierten Carbonsäure erreicht werden.

Bevorzugt ist es jedoch, daß man die aus dem Reaktionsgemisch entfernte Gas-/Dampfphase mittels eines Dephlegmators partiell kondensiert, wobei eine mit Carbonsäure angereicherte flüssige Phase abläuft und eine wasserreiche dampfförmige Phase den Dephlegmator verläßt und dessen Innenwände mit der den Polymerisationsinhibitor enthaltenden Flüssigkeit benetzt. Durch die Verwendung des Dephlegmators wird eine besonders effektive Trennung von Wasser und Carbonsäure erreicht. Als Dephlegmator kann insbesondere ein vertikaler Rohrbündelwärmetauscher aus Edelstahl eingesetzt werden. Durch das Besprühen der Innenwände des Dephlegmators wird eine Inhibition unmittelbar nach der Kondensation der Carbonsäure erzielt.

Des weiteren wurde gefunden, daß die Trennung von Carbonsäure und Wasser weiter verbessert wird, wenn die den Polymerisationsinhibitor enthaltende Flüssigkeit eine Temperatur unterhalb bis maximal zur Reaktionstemperatur hat. Nach dem Abzweigen eines Teils des Reaktionsgemisches ist es daher bevorzugt, diesen Teil zu kühlen, bevor er auf die Innenwände des Dephlegmators gesprührt wird.

Damit das mit ungesättigter Carbonsäure angereicherte kondensierte Gemisch, welches in den Reaktor zurückfließt, auf keinen Fall auf der Innenseite des Reaktordeckels oder auf Einbauten im oberen Reaktorinnenbereich, zum Beispiel auf Teilen des Rührwerkes, polymerisiert, wird weiterhin vorgeschlagen, daß man das Kondensat von oben in den Reaktor zurückführt und daß man eine den Polymerisationsinhibitor enthaltende Flüssigkeit, insbesondere einen aus dem flüssigen Reaktionsgemisch abgezweigten Teil, den Innenwänden und Einbauten im oberen Bereich des Reaktors, insbesondere der Innenwand des Reaktordeckels, zuführt und insbesondere dort aufsprüht. Auf diese Weise wird die Neigung des Kondensates zur Polymerisation auf den genannten Teilen wirkungsvoll verhindert.

Die Erfindung betrifft außerdem eine Anlage zum Durchführen des genannten Verfahrens, mit einem Reaktor und einer aufgesetzten Brüdenleitung zur Wasserabtrennung aus dem Reaktionsgemisch.

Die bereits genannte erfindungsgemäße Aufgabe wird hier gelöst durch eine erste Leitung vom unteren Bereich des Reaktors zur Brüdenleitung, innerhalb der Brüdenleitung angeordnete erste Sprühdüsen am Auslaß der ersten Leitung, wobei die Sprühdüsen insbesondere entgegengesetzt zu den aufsteigenden Brüden gerichtet sind, und eine Pumpe in der ersten Leitung.

Besonders bevorzugt ist es, wenn die Brüdenleitung als ein auf den Reaktor aufgesetzter Dephlegmator ausgebildet ist und die ersten Sprühdüsen auf die Innenwände des Dephlegmators gerichtet sind.

Um die Trennung von Wasser und Carbonsäure im Kondensat weiter zu verbessern, ist außerdem ein Kühler in der ersten Leitung von Vorteil.

Zur Verhinderung von Polymerisationen im oberen inneren Reaktorbereich wird bei der genannten Anlage weiterhin vorgeschlagen, daß eine zweite Leitung, entweder vom unteren Bereich des Reaktors oder

abgezweigt von der ersten Leitung, vorgesehen ist und daß am Auslaß der zweiten Leitung zweite Sprühdüsen angeordnet sind, die auf die Innenwände und Einbauten im oberen Reaktorbereich, insbesondere auf die Innenwand des Reaktordeckels, gerichtet sind.

Im folgenden wird ein Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Anlage anhand der einzigen Zeichnung (Figur 1) näher beschrieben, welche eine schematische Darstellung der Anlage zeigt.

Das flüssige Reaktionsgemisch 1 im beheizten Reaktor 2 wird von einem vom Motor 3 angetriebenen Rührer 4 durchmischt. Das Reaktionsgemisch 1 enthält den Polymerisationsinhibitor, die ungesättigte Carbonsäure, den mehrwertigen Alkohol und das Reaktionsnebenprodukt Wasser sowie das Reaktionsprodukt, den Ester. Über eine Leitung 5 wird Luft von unten in das Reaktionsgemisch 1 eingeblasen.

Die oberhalb des flüssigen Reaktionsgemisches 1 befindliche Dampfphase wird über einen auf den Reaktor 2 aufgesetzten Dephlegmator 6 unter reduziertem Druck abgezogen. Dabei handelt es sich um einen vertikalen Rohrbündelwärmetauscher, wobei die Innenwände durch gestrichelte Linien angedeutet sind. Nach der Abtrennung des größten Teils der Carbonsäure wird die mit Wasser angereicherte Dampfphase nach oben abgezogen und in einem nicht dargestellten Kondensator verflüssigt. Das nur noch einen geringen Anteil von Carbonsäuren enthaltende Wasser wird als Abwasser entsorgt. Über Leitungen 16 wird der Dephlegmator 6 mittels Wasser gekühlt.

Vom Boden des Reaktors 2 führt eine erste Leitung 7 über einen Filter 8, der polymerisierte Anteile zurückhält, eine Pumpe 9 und ein Ventil 10 zu ersten Sprühdüsen 11 im oberen Bereich des Dephlegmators 6. Die ersten Sprühdüsen 11 sind nach unten auf die Innenwände des Dephlegmators 6 gerichtet.

Von der ersten Leitung 7 zweigt eine zweite Leitung 12 ab, über die das Reaktionsgemisch 1 über ein Ventil 13 zu zweiten Sprühdüsen 14 geleitet wird, die im oberen Bereich des Reaktors 2 oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche angeordnet und nach oben auf die Innenwand des Reaktordeckels 15 gerichtet sind.

Die Anlage arbeitet wie folgt: Aus dem flüssigen, erhitzten Reaktionsgemisch steigen Wasser-/Carbonsäuredämpfe in den Dephlegmator 6. Das inhibierte flüssige Reaktionsgemisch fließt gleichzeitig im Gegenstrom an den Innenwänden des Dephlegmators 6 herab und verstärkt, ähnlich wie eine unter Rückfluß betriebene Rektifizierkolonne, die Trennung von Carbonsäure und Wasser. Außerdem wird eine Polymerisation der kondensierten ungesättigten Carbonsäuren an den Dephlegmatorwänden verhindert.

Im oberen Bereich des Reaktorinnenraumes wird das inhibierte Reaktionsgemisch von den zweiten Sprühdüsen 14, die an einem Düsenring angebracht sind, insbesondere gegen die Innenwand des

Reaktordeckels 15, aber auch gegen die aus dem Dephlegmator 6 am Reaktordeckel herablaufende, nicht inhibierte Carbonsäure gesprührt. Auf diese Weise wird eine Polymerisation im Deckelbereich des Reaktors verhindert.

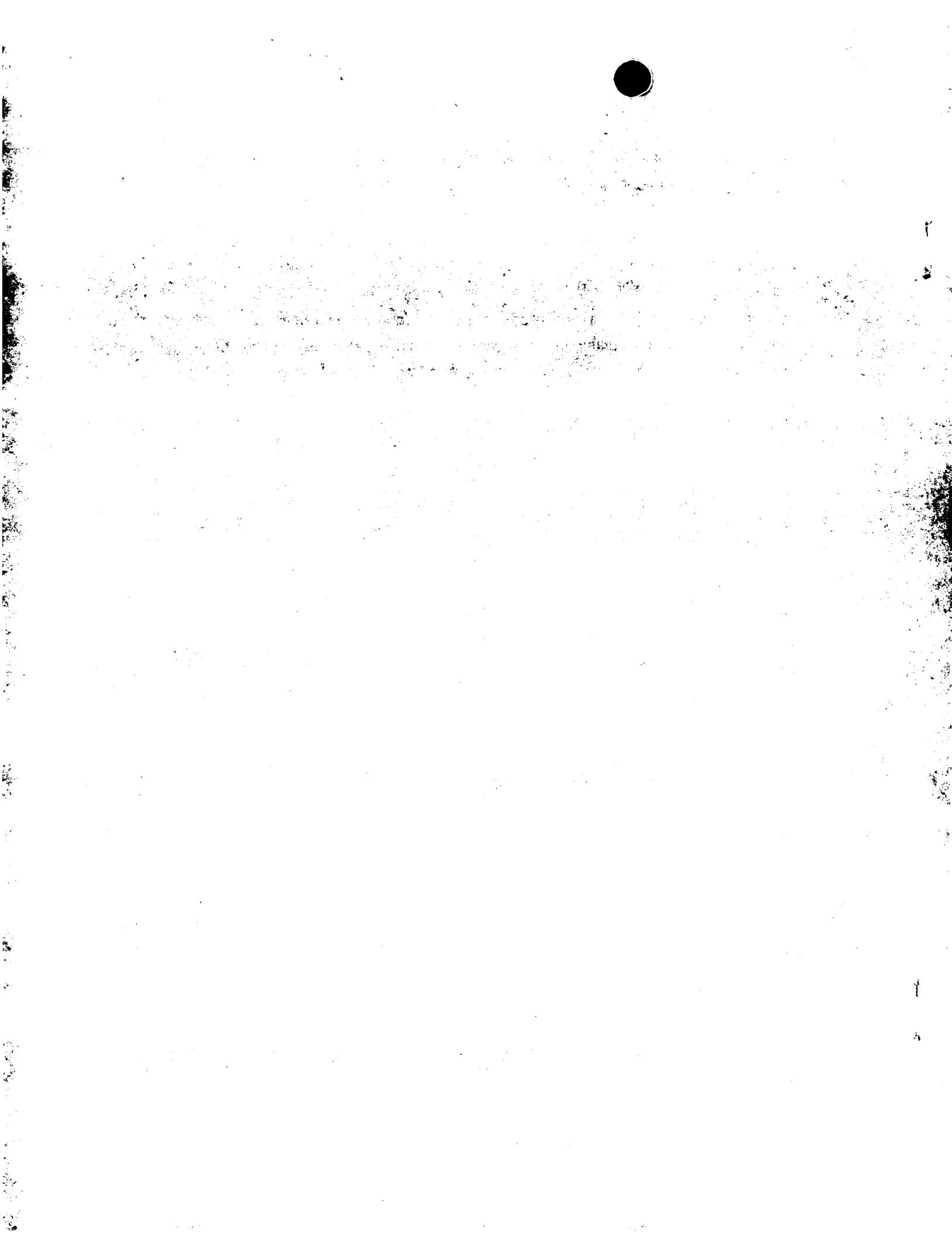
Als Dephlegmator 6 wird ein vertikaler Rohrbündelwärmetauscher mit einer Flüssigkeitsaufgabe am Kopf über die ersten Sprühdüsen 11 eingesetzt. Das Verhältnis von Rohrdurchmesser zu Rohrlänge beträgt mindestens 0,03. Der Wärmetauscher hat eine Austauschfläche von mindestens 10 m^2 pro m^3 Reaktorvolumen.

Bezugszeichenliste

- 1 Reaktionsgemisch
- 2 Reaktor
- 3 Motor
- 4 Rührer
- 5 Leitung
- 6 Dephlegmator
- 7 erste Leitung
- 8 Filter
- 9 Pumpe
- 10 Ventil
- 11 erste Sprühdüsen
- 12 zweite Leitung
- 13 Ventil
- 14 zweite Sprühdüsen
- 15 Reaktordeckel
- 16 Leitung

1. Verfahren zum Herstellen von Estern aus ungesättigten Carbonsäuren mit einem höheren Siedepunkt als Wasser, insbesondere Acrylsäure oder Methacrylsäure, und mehrwertigen Alkoholen in einem Reaktor (2), wobei das flüssige Reaktionsgemisch (1) Polymerisationsinhibitoren enthält und wobei man das entstehende Reaktionswasser im dampfförmigen Zustand zumindest teilweise abtrennt, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teil der Gas-/Dampfphase des Reaktionsgemisches (1) aus dem Reaktor (2) entfernt, diese in einem Dephlegmator (6) partiell kondensiert, dem aufsteigenden Gas-/Dampfgemisch sowie dem ablaufenden Kondensat vom Kopf des Dephlegmators (6) her eine den Polymerisationsinhibitor enthaltende Flüssigkeit zuführt und das gesamte ablaufende Gemisch wieder in den Reaktor (2) zurückführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teil des flüssigen Reaktionsgemisches (1) abzweigt und dem aufsteigenden Gas/Dampfgemisch und dem ablaufenden Kondensat zuführt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die aus dem Reaktionsgemisch (1) entfernte Gas-/Dampfphase mittels eines Dephlegmators (6) partiell kondensiert, wobei eine mit Carbonsäure angereicherte flüssige Phase abläuft und eine wasserreiche dampfförmige Phase den Dephlegmator (6) verläßt und dessen Innenwände mit der den Polymerisationsinhibitor enthaltenden Flüssigkeit benetzt.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine den Polymerisationsinhibitor enthaltende Flüssigkeit einsetzt, welche eine Temperatur unterhalb bis maximal zur Reaktionstemperatur aufweist.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Kondensat von oben in den Reaktor zurückführt und eine den Polymerisationsinhibitor enthaltende Flüssigkeit, insbesondere einen aus dem flüssigen Reaktionsgemisch (1) abgezweigten Teil, den Innenwänden und Einbauten im oberen Bereich des Reaktors (2), insbesondere der Innenwand des Reaktordeckels (15), zuführt, und insbesondere dort aufsprüht.
6. Anlage zum Durchführen eines Verfahrens nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, mit einem Reaktor (2) und einer aufgesetzten Brüdenleitung zur Wasserabtrennung aus dem Reaktionsgemisch (1), dadurch gekennzeichnet, daß sie eine erste Leitung (7) vom unteren Bereich des Reaktors (2) zur Brüdenleitung, innerhalb der Brüdenleitung angeordnete erste Sprühdüsen (11) am Auslaß der ersten Leitung (7), wobei die Sprühdüsen (11) insbesondere entgegengesetzt zu den aufsteigenden Brüden gerichtet sind, und eine Pumpe (9) in der ersten Leitung (7) aufweist.

7. Anlage nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Brüdenleitung als ein auf den Reaktor (2) aufgesetzter Dephlegmator (6) ausgebildet ist und die ersten Sprühdüsen (11) auf die Innenwände des Dephlegmators (6) gerichtet sind.
8. Anlage nach den Ansprüchen 6 und/oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Kühler in der ersten Leitung (7) aufweist.
9. Anlage nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine zweite Leitung (12), entweder vom unteren Bereich des Reaktors (2) oder abgezweigt von der ersten Leitung (7), vorgesehen ist und daß am Auslaß der zweiten Leitung (12) zweite Sprühdüsen (14) angeordnet sind, die auf die Innenwände und Einbauten im oberen Reaktorbereich, insbesondere auf die Innenwand des Reaktordeckels (15), gerichtet sind.



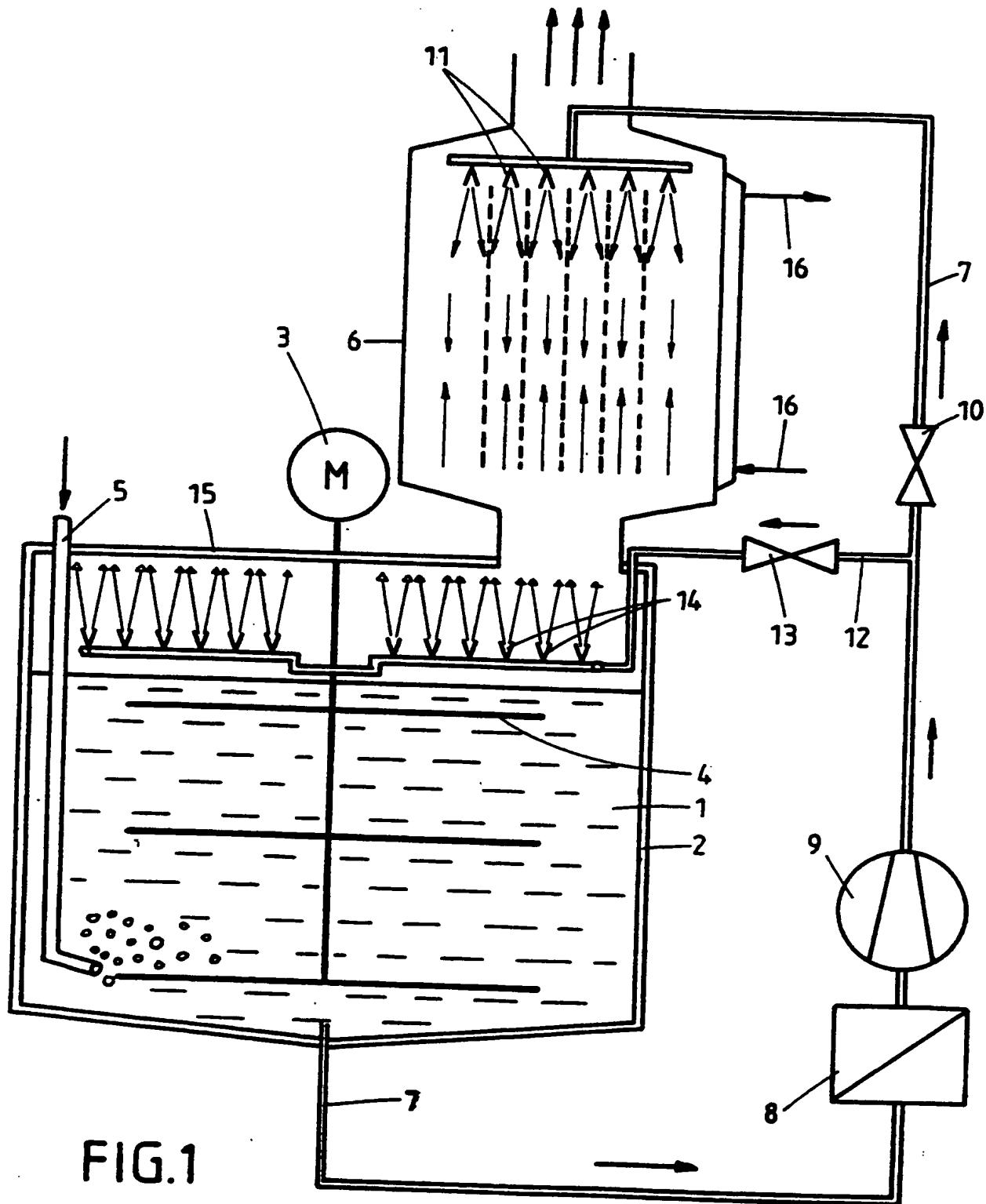


FIG.1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

.onal Application No
PCT/EP 00/07496

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B01J19/18 B01J19/26 B01J14/00 C07C67/08 C07C69/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 883 288 A (DAMS ALBRECHT ET AL) 16 March 1999 (1999-03-16) column 6, line 40 -column 11, line 67; figures 1,2 ---	1-5
X	EP 0 916 643 A (ROHM & HAAS) 19 May 1999 (1999-05-19) page 2, column 57 -page 4, column 55; figure 1 ---	1-5
X	EP 0 713 857 A (LUCKY LTD) 29 May 1996 (1996-05-29) the whole document ---	1-5
A	EP 0 850 954 A (CP TECH S R L) 1 July 1998 (1998-07-01) figure 1 -----	6-9



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- °A° document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- °E° earlier document but published on or after the international filing date
- °L° document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- °O° document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- °P° document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- °T° later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- °X° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- °Y° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- °&° document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 December 2000

Date of mailing of the international search report

13/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Willscher, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07496

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5883288	A 16-03-1999	DE 19604267	A	07-08-1997
		CA 2196917	A	07-08-1997
		CN 1164528	A	12-11-1997
		CZ 9700336	A	15-04-1998
		EP 0790230	A	20-08-1997
		JP 10001454	A	06-01-1998
EP 0916643	A 19-05-1999	BR 9804644	A	01-02-2000
		CN 1218029	A	02-06-1999
		JP 11236352	A	31-08-1999
EP 0713857	A 29-05-1996	BR 9404740	A	31-12-1996
		CZ 9402895	A	14-08-1996
		US 5645696	A	08-07-1997
		DE 69416313	D	11-03-1999
		DE 69416313	T	14-10-1999
EP 0850954	A 01-07-1998	AU 720858	B	15-06-2000
		AU 5763798	A	31-07-1998
		BG 103601	A	28-04-2000
		BR 9713637	A	11-04-2000
		WO 9829458	A	09-07-1998
		EP 0948546	A	13-10-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07496

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
 IPK 7 B01J19/18 B01J19/26 B01J14/00 C07C67/08 C07C69/54

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 883 288 A (DAMS ALBRECHT ET AL) 16. März 1999 (1999-03-16) Spalte 6, Zeile 40 -Spalte 11, Zeile 67; Abbildungen 1,2 ----	1-5
X	EP 0 916 643 A (ROHM & HAAS) 19. Mai 1999 (1999-05-19) Seite 2, Spalte 57 -Seite 4, Spalte 55; Abbildung 1 ----	1-5
X	EP 0 713 857 A (LUCKY LTD) 29. Mai 1996 (1996-05-29) das ganze Dokument ----	1-5
A	EP 0 850 954 A (CP TECH S R L) 1. Juli 1998 (1998-07-01) Abbildung 1 -----	6-9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

6. Dezember 2000

13/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Willsher, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Europäisches Aktenzeichen

EP 00/07496

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5883288	A 16-03-1999	DE	19604267 A	07-08-1997
		CA	2196917 A	07-08-1997
		CN	1164528 A	12-11-1997
		CZ	9700336 A	15-04-1998
		EP	0790230 A	20-08-1997
		JP	10001454 A	06-01-1998
EP 0916643	A 19-05-1999	BR	9804644 A	01-02-2000
		CN	1218029 A	02-06-1999
		JP	11236352 A	31-08-1999
EP 0713857	A 29-05-1996	BR	9404740 A	31-12-1996
		CZ	9402895 A	14-08-1996
		US	5645696 A	08-07-1997
		DE	69416313 D	11-03-1999
		DE	69416313 T	14-10-1999
EP 0850954	A 01-07-1998	AU	720858 B	15-06-2000
		AU	5763798 A	31-07-1998
		BG	103601 A	28-04-2000
		BR	9713637 A	11-04-2000
		WO	9829458 A	09-07-1998
		EP	0948546 A	13-10-1999